

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/74489 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 49/00, C07C 37/20, 39/16 // C07B 61/00 (SARUWATARI, Tetsuya) [JP/JP]. 岩原昌宏 (IWAHARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02651
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館 4階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-102048 2000 年 4 月 4 日 (04.04.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猿渡鉄也
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 01/74489 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ACIDIC CATION EXCHANGE RESIN FIXED BED FOR PRODUCING BISPHENOLS

(54) 発明の名称: ビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法

(57) Abstract: A method for preparing an acidic cation exchange resin fixed bed for producing bisphenols, wherein an acidic cation exchange resin is partially neutralized homogeneously with a nitrogen-containing sulfur compound, characterized in that it comprises charging an acidic cation exchange resin into a reactor to form a fixed bed, charging an aqueous solution of an alkylsulfonic acid and an aqueous solution of the nitrogen-containing sulfur compound prior to the start of the reaction, and circulating the resulting solution. The method is free from the problem of the corrosion of equipment after the acidic cation exchange resin is partially neutralized homogeneously with a nitrogen-containing sulfur compound, and is advantageous in that an acid component can be removed with ease in the operation of washing with water and replacement with phenol.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法は、酸性陽イオン交換樹脂が含窒素硫黄化合物で均一に部分中和されたビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法において、反応器に酸性陽イオン交換樹脂を充填し固定床を形成させた後、反応開始前に、アルキルスルホン酸類の水溶液及び含窒素硫黄化合物の水溶液を該反応器に装入し、循環させる調製方法であり、酸性陽イオン交換樹脂を均一に部分中和した後、装置腐食の問題がなく、かつ水洗浄及びフェノール置換の際の酸の切れがよい調製方法である。

明 細 書

ビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法

技術分野

本発明は、ビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法に関し、さらに詳しくは、酸性陽イオン交換樹脂が含窒素硫黄化合物で均一に部分中和されたビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法に関する。

背景技術

ビスフェノール類、例えば 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノール A と略称する。)は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。このビスフェノール A をはじめとするビスフェノール類は、触媒として酸性陽イオン交換樹脂(以下、単にイオン交換樹脂ともいう。)固定床を使用し、フェノール類とカルボニル化合物とを反応させて製造されることは公知である。また、その場合、ビスフェノール A を例に採れば、異性体である 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの副生を抑えるために、イオン交換樹脂の一部を含窒素硫黄化合物で均一に中和したものを触媒として使用することも知られており、その中和法としていろいろな方法が試みられている。

例えば、特公昭 6 2-7 4 8 号公報には、イオン交換樹脂固定床

中に塩酸を添加した液体を循環させる方法が開示されている。しかし、塩酸の使用により装置の腐食の問題がある。また、特開平 8 - 4 0 9 6 1 号公報には、中和剤の含窒素硫黄化合物に芳香族スルホン酸類を添加する方法が開示されているが、芳香族スルホン酸類は腐食の問題はないが、イオン交換樹脂を水洗浄やフェノールで置換する場合、酸の切れが悪くなり、その結果反応開始時の製品の品質に悪影響を及ぼすという問題がある。

発明の開示

本発明は、上記観点からなされたもので、酸性陽イオン交換樹脂を均一に部分中和した後、装置腐食の問題がなく、かつ水洗浄及びフェノール置換の際の酸の切れがよいビスフェノール類製造用陽イオン交換樹脂固定床の調製方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、酸としてアルキルスルホン酸類を使用することにより、上記発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 酸性陽イオン交換樹脂が含窒素硫黄化合物で均一に部分中和されたビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法において、反応器に酸性陽イオン交換樹脂を充填し固定床を形成させた後、反応開始前に、アルキルスルホン酸類の水溶液及び含窒素硫黄化合物の水溶液を該反応器に装入し、循環させることを特徴とするビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

2. アルキルスルホン酸類の水溶液の濃度が 0. 1 ミリモル／リッ

トル以上である前記 1 記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

3. 酸性陽イオン交換樹脂がスルホン酸型陽イオン交換樹脂である前記 1 又は 2 に記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

4. 含窒素硫黄化合物がメルカプトアルキルアミン類又はチアゾリジン類である前記 1 ～ 3 のいずれかに記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

5. ビスフェノール類が 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである前記 1 ～ 4 のいずれかに記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明において、ビスフェノール類は、フェノール類とカルボニル化合物とを反応させて製造される。

フェノール類は、水酸基に対してパラ位に置換基を有しないことが必要である。具体的には、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*o*-*tert*-ブチルフェノール、2, 6-キシレノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール等のアルキルフェノールや*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、2, 6-ジクロロフェノール等のハロゲン化フェノールを挙げることができる。

カルボニル化合物としては、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等のケトン類やホルマリン、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類を挙げるこ

ができる。

好適には、本発明は、アセトンとフェノールを原料とするビスフェノール A の製造に適用できる。

触媒として使用する酸性陽イオン交換樹脂は、スルホン酸系のものが好ましく、母体となる樹脂としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体系、パーフルオロエチレン共重合体系、フェノールホルムアルデヒド重合体系等があるが、スチレンージビニルベンゼン共重合体系が好ましい。これらの樹脂はゲル型、ポラス型どちらでも使用できるが、架橋度は、例えば、2～8%と比較的低いものが好ましい。この酸性陽イオン交換樹脂を、反応器に充填し固定床を形成させる。

本発明においては、反応器に酸性陽イオン交換樹脂を充填し固定床を形成させた後、反応開始前に、アルキルスルホン酸類の水溶液及び含窒素硫黄化合物の水溶液を該反応器に装入し、循環させて、酸性陽イオン交換樹脂を該含窒素硫黄化合物で均一に部分中和する。

上記のアルキルスルホン酸類としては下記一般式 (I) で表されるものを好適に挙げることができる。



(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)

Rの具体例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基を挙げることができる。

そのアルキルスルホン酸類の水溶液の濃度は好ましくは、0.1ミリモル/リットル以上である。0.1ミリモル/リットル未満であると、イオン交換樹脂の中和の均一性が不十分になる場合がある。

上記の含窒素硫黄化合物としては、例えば、2-メルカプトエチ

ルアミン、3-メルカプトブチルアミン等のメルカプトアルキルアミン類、2,2-ジメチルチアゾリジン、2-メチル-2-エチルチアゾリジン、シクロアルキルチアゾリジン、2-メチル-2-フェニルチアゾリジン、3-メチルチアゾリジン等のチアゾリジン類、1,4-アミノチオフェノール等のアミノチオフェノール類、3-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトエチルピリジン、4-メルカプトエチルピリジン等のメルカプトアルキルピリジン類などを挙げることができるが、中でもメルカプトアルキルアミン類、チアゾリジン類が好ましい。該含窒素硫黄化合物の水溶液の濃度は、好ましくは1~10質量%のものを使用すればよく、全使用量は、酸性陽イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対して好ましくは2~50モル%、より好ましくは5~30モル%である。

アルキルスルホン酸類の水溶液と含窒素硫黄化合物の水溶液の反応器への装入は、両者を予め混合して行ってもよいし、含窒素硫黄化合物水溶液の装入開始後、又は装入終了後、アルキルスルホン酸類水溶液の装入を開始してもよい。また、アルキルスルホン酸類水溶液の装入開始後、又は装入終了後、含窒素硫黄化合物水溶液の装入を開始してもよい。

なお、アルキルスルホン酸類水溶液と含窒素硫黄化合物水溶液の循環は、当然両者混合物の循環となるが、イオン交換樹脂の所望の中和率となるまで行えばよい。

その所望の中和率は、2~50%、好ましくは5~30%である。この中和率が低すぎても、高すぎても十分な触媒活性を発揮することができない。

中和を行う温度については、室温でもよいし、あるいは30~100℃に加温してもよい。100℃を超えると、イオン交換樹脂

のスルホン酸の脱離が激しくなり好ましくない。

本発明においては、酸としてアルキルスルホン酸を用いると、芳香族スルホン酸と比べ分子が小さいこと、また芳香族スルホン酸と比べ細孔内での樹脂本体との親和性が悪いことなどの理由により、イオン交換樹脂の水洗浄とフェノールで置換後の酸の切れがよくなると推定される。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例 1〕

内径 25 mm、長さ 20 cm のガラスカラムに水膨潤状態のスルホン酸型陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、ダイヤイオン SK-104）50 cc を充填し、これにジメチルチアゾリンの 1.38 質量% 水溶液 100 cc を装入し、終了後、メタンスルホン酸の 104 ミリモル/リットル水溶液 100 cc をイオン交換樹脂床に 1 時間かけて装入し、流出した水溶液は循環させた。72 時間循環させ、イオン交換樹脂を 5 分割で抜き出して中和率を調べた。その結果を第 1 表に示す。なお、中和率は下記の式で求めた。

$$\text{中和率 (\%)} = 100 \times \left[1 - \frac{\text{中和処理樹脂の酸当量 (meq./g)}}{\text{未処理樹脂の酸当量 (meq./g)}} \right]$$

（上式で、酸当量は水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定法で測定した。）

〔比較例 1〕

実施例 1 において、メタンスルホン酸を使用しなかったこと以外

は同様に実施しイオン交換樹脂の中和率を求めた。その結果を第 1 表に示す。

第1表 中和率 (%)

イオン交換樹脂層の 抜き出し位置	実施例 1	比較例 1
1 (上流側)	23	99
2	18	0
3	19	0
4	18	0
5 (下流側)	22	0

産業上の利用可能性

本発明によれば、酸性陽イオン交換樹脂を均一に部分中和した後、装置腐食の問題がなく、かつ水洗浄及びフェノール置換の際の酸の切れがよいビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂の調製方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 酸性陽イオン交換樹脂が含窒素硫黄化合物で均一に部分中和されたビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法において、反応器に酸性陽イオン交換樹脂を充填し固定床を形成させた後、反応開始前に、アルキルスルホン酸類の水溶液及び含窒素硫黄化合物の水溶液を該反応器に装入し、循環させることを特徴とするビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

2. アルキルスルホン酸類の水溶液の濃度が0.1ミリモル／リットル以上である請求の範囲第1項記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

3. 酸性陽イオン交換樹脂がスルホン酸型陽イオン交換樹脂である請求の範囲第1項記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

4. 含窒素硫黄化合物がメルカプトアルキルアミン類又はチアゾリジン類である請求の範囲第1項記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

5. ビスフェノール類が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである請求の範囲第1項記載のビスフェノール類製造用酸性陽イオン交換樹脂固定床の調製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J49/00, C07C37/20, C07C39/16 // C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J39/00-49/02, B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-40961, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Par. Nos. [0004] to [0013] (Family: none)	1-5
A	GB, 1539463, A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 31 January, 1979 (31.01.79), page 1, line 62 to page 3, line 117 & JP, 62-748, B column 3, line 37 to column 8, line 32 & DE, 2733537, A & NL, 7708222, A & FR, 2359640, A	1-5
A	JP, 6-304479, A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims; Par. Nos. [0006], [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP, 6-296871, A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; Par. Nos. [0006], [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June, 2001 (20.06.01)

Date of mailing of the international search report

03 July, 2001 (03.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/02651

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ B01J 49/00, C07C37/20, C07C39/16 // C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ B01J 39/00-49/02, B01J 21/00-38/74, C07C1/00-409/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-40961, A, (新日鐵化学株式会社), 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 特許請求の範囲, 段落0004-0013, (ファミ'リーなし)	1-5
A	GB, 1539463, A, (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.), 31. 1月. 1979 (31. 01. 79), 第1頁第62行-第3頁第117行, & JP, 62-748, B, 第3欄第37行-第8欄第32行 & DE, 2733537, A & NL, 77 08222, A & FR, 2359640, A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

目代 博茂



4D

9630

電話番号 03-3581-1101 内線 3419

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)